

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-275359
(43)Date of publication of application : 05.12.1986

(51)Int.CI. C08L101/00
C08K 3/22

(21)Application number : 61-006509 (71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD
(22)Date of filing : 17.01.1986 (72)Inventor : SUGANO FUKUO
NAKAYA KEIICHI
KOBAYASHI MITSUTAKA

(30)Priority
Priority number : 60 6708 Priority date : 19.01.1985 Priority country : JP

(54) MAGNESIUM HYDROXIDE-FILLED RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the title compsn. which has a high heat-resisting temp., is useful as flame-retarded building material and flame-retarded insulating material and can be molded, by blending specified Mg(OH)₂ particles with a curable compd., etc. and curing the compd.

CONSTITUTION: NH₃ is fed to an aq. MgCl₂ slurry contg. 1W60wt% Mg(OH)₂ so as to crystallize out Mg(OH)₂ at a rate of crystallization load of 500kg/m³.h or below, thus obtaining nearly spherical Mg(OH)₂ particles formed by the aggregation of primary particles having an average particle size of 5^μm or above and a specific surface area of 25m²/g or below. Optionally, the surfaces of the particles are treated with 0.1W5wt% surface-treating agent (e.g. metal salt of a fatty acid) to obtain the surface-treated Mg(OH)₂ particles. 5W80wt% said Mg(OH)₂ particles and optionally, a hardener such as peroxide are blended with a curable compd. contg. an unsaturated bond and an ester group and/or a carboxyl group [e.g. a monomer capable of forming unsaturated polyester resin or (meth) acrylic resin, or its oligomer] or a mixture thereof, and the resulting mixture is cured at room temp. or by heating.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑯ 特許出願公開
 ⑯ 公開特許公報 (A) 昭61-275359

⑯ Int.Cl.
 C 08 L 101/00 L S Y A-7445-4J
 C 08 K 3/22 K A E A-6845-4J

⑯ 識別記号 庁内整理番号
 ⑯ 公開 昭和61年(1986)12月5日
 ⑯ 審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑯ 発明の名称 水酸化マグネシウムを充填した樹脂組成物

⑯ 特願 昭61-6509

⑯ 出願 昭60(1985)1月19日

優先権主張 ⑯ 昭60(1985)1月19日 ⑯ 日本 (JP) ⑯ 特願 昭60-6708

⑯ 発明者 菅野 福男 横浜市神奈川区三枚町543

⑯ 発明者 中矢 圭一 千葉市真砂543

⑯ 発明者 小林 三孝 横浜市旭区鶴ヶ峰2の59の1

⑯ 出願人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

⑯ 代理人 弁理士 梅村 繁郎 外1名

明細書

1. 発明の名称

水酸化マグネシウムを充填した樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) エステル結合および／またはカルボン酸基を有し、内部に不飽和結合を有する硬化性化合物あるいはそれを含む混合物に、粒子形状がほぼ球形であり、かつ、平均粒子径が5μ以上、比表面積が25m²/g以下である水酸化マグネシウム粒子を5~85wt%配合し、硬化せしめてなることを特徴とする樹脂組成物。

(2) 粒子は1次粒子が多数集合して形成せられた2次粒子である特許請求の範囲第1項記載の樹脂組成物。

(3) 粒子が表面処理されたものである特許請求の範囲第1項記載の樹脂組成物。

(4) 硬化性化合物が不飽和ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂を形成しうるモノマー、オリゴマーの単独又はこれらの混合物から選ばれるものである特許請求の範囲

第1項記載の樹脂組成物。

(5) ⑯ エステル結合及び／又はカルボン酸基を有し、内部に不飽和結合を有する硬化性化合物あるいはそれを含む混合物が15~50wt%、⑯ 粒子形状がほぼ球形で、平均粒子径が5μ以上、BET法比表面積が25m²/g以下である水酸化マグネシウムと水酸化アルミニウムの合計が50~84wt%であり、かつ水酸化アルミニウムの量が20wt%以下、⑯ アスペスト、ガラス粉末、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、カオリイン、タルク、クレー、ガラス繊維、カーボン繊維、金属繊維、チタン酸カリウム繊維、雲母、結晶質あるいは非晶質の石英粉、シラスパルーン、ガラスパルーン、ガラスピーズ、アルミナから選ばれた単独のものあるいは併用したものの量が1~35wt%からなる樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は水酸化マグネシウム充填硬化性エス

テル系樹脂組成物に関するものであり、難燃性が要求される建材や電気、電子部品用の絶縁材料等の分野で好適に利用されうるものである。

〔従来の技術〕

水酸化マグネシウムは従来、増粘剤として使われており、そのメカニズムはエステル結合や末端カルボン酸等と反応することによることが知られている。[Kunststoff 60, 1066(1970)参照]このメカニズムを利用して、例えば、不飽和ポリエステル樹脂に増粘剤として0.5~3.0 PHCの水酸化マグネシウム及びその他の無機フィラーを充填したSMC(シートモールディングコンパウンド)やBMC(バルクモールディングコンパウンド)等が作られ、成形材料として市販されている。

一般的な硬化性化合物は該化合物にタルク、炭酸カルシウム及びその他の無機フィラー、硬化剤、強化剤、安定剤、顔料等を目的に応じて適宜選択して分散せしめて製造される。そして、この組成物はポッティング、注型成形あるいは

カルボン酸基を有し、内部に不飽和結合を有する硬化性化合物あるいはそれを含む混合物に、粒子形状がほぼ球形であり、かつ、平均粒子径が5μ以上、比表面積が25m²/g以下である水酸化マグネシウム粒子を5~85wt%配合し、硬化せしめてなることを特徴とする樹脂組成物および④エステル結合及び/又はカルボン酸基を有し、内部に不飽和結合を有する硬化性化合物あるいはそれを含む混合物が15~50wt%、⑤粒子形状がほぼ球形で、平均粒子径が5μ以上、BET法比表面積が25m²/g以下である水酸化マグネシウムと水酸化アルミニウムの合計が50~84wt%であり、かつ水酸化アルミニウムの量が20wt%以下、⑥アスベスト、ガラス粉末、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、ガラス繊維、カーボン繊維、金属繊維、チタン酸カリウム繊維、雲母、結晶質あるいは比品質の石英粉、シラスバルーン、ガラスバルーン、ガラスピース、アルミナから選ばれた単独のものあるいは併用したものの量が

加熱加圧成形により、目的の成形品とされる。

不飽和ポリエステル樹脂あるいはメタクリル酸メチル樹脂シロップ等のエステル結合および/又はカルボン酸基を有する硬化性化合物に従来の水酸化マグネシウムを50wt%配合した場合、数分で極端に粘度が上昇し、混練が不可能となった。

水酸化マグネシウムは水酸化アルミニウムと同じように加熱状態で水分を放出するので、難燃剤用の無機系充填剤としての利用が考えられるが、前述のように、従来の水酸化マグネシウムはエステル結合部と反応して高粘度になることから、多量の充填は困難であった。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は高配合率で水酸化マグネシウムを充填しても増粘硬化があまり大きくならず成形可能な樹脂組成物を提供するものである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は前述の問題点を解決するためになされたものであり、エステル結合および/又は

1~35wt%からなる樹脂組成物を要旨とするものである。

上述の硬化性化合物のエステル結合部あるいは末端カルボン酸基と水酸化マグネシウムとの反応を極力遅延せしめるためには水酸化マグネシウム自身をできるだけ不活性にすることが重要である。本発明者等は、この点について充分な検討を加えた結果、水酸化マグネシウムの粒子形状がほぼ球形であり、かつ、その平均粒子径が5μ以上、比表面積が25m²/g以下のものを使用する場合、上述の水酸化マグネシウムによる増粘効果が、実用上問題のない範囲に抑えうることを見出したものである。

従来、市販されている水酸化マグネシウムは海水に消石灰、苛性ソーダ等を作用せしめて得られるものが、大部分で、このような方法で得られるいわゆる海水水マグは1次粒子あるいは2次粒子の形状が大体において六角板状、不定形、針状のものであり、その平均粒子半径もサブミクロンあるいは大きくて2~3μ程度の

もので、このような水酸化マグネシウムを硬化性エステル系化合物あるいは末端カルボン酸基含有化合物に対する充填剤として使用する時は増粘効果が大きく実用上、充填剤としての使用は非常に困難であった。

しかるに、その製法は特定される必要はないものの、好ましくは以下に述べるような製法により得られる本発明で特定する水酸化マグネシウムを用いる時は、上述の問題点が解消することは望くべきことである。

本発明に用いられる水酸化マグネシウムは、好ましくは、固形分濃度として1~60wt%の水酸化マグネシウムを含む塩化マグネシウム水溶液スラリーにアンモニアを供給し、水酸化マグネシウムの晶析負荷が500kg/m³以下となるように水酸化マグネシウムを晶析せしめることにより製造されうる。

かくして得られる水酸化マグネシウムは粒子形状がほぼ球状であり、その平均粒子径は5μ以上、比表面積は25m²/g以下となる。平均粒

である。

水酸化マグネシウムに対する表面処理剤の使用割合は0.1~5wt%が好ましく、更には、0.3~3wt%がより好ましい。

表面処理剤で水酸化マグネシウムの表面を被覆する方法は乾式法、半乾式法、湿式法のいずれによっても可能である。その好ましい1例としては、チタネット系カップリング剤をフッ素系溶媒に溶かした後、ヘンシェルミキサー等の高速攪拌機で水酸化マグネシウムと混合、分散せしめ、その後、脱溶媒を行う方法が挙げられる。

本発明における、エステル基及び/またはカルボン酸基を有し、かつ内部に不飽和結合を有する硬化性化合物は、付加重合性の不飽和基(α, β-不飽和基)を有し、その付加重合により硬化することのできるモノマーあるいはオリゴマーの1種あるいは2種以上の混合物からなり、かつエステル基及びあるいはカルボン酸基の存在により従来の水酸化マグネシウムに作

子径については好ましくは10μ以上、比表面積は7m²/g以下とすることにより、本発明の目的が更に効果的に達成されうる。

本発明で特定する水酸化マグネシウムの使用により、何故増粘効果が抑えられるのか、完全に解明されたわけではないが、水酸化マグネシウム粒子の比表面積が小さくなることが主たる原因の1つと推定される。

本発明者等は、更に本発明の目的を充分に達成するための手段について検討した所、前述の水酸化マグネシウムとある種の表面処理剤を併用する場合、本発明の目的、効果が飛躍的に向上せしめられることも見出した。併用の形態としては、表面処理剤を水酸化マグネシウムに被覆するのが好ましいが、表面処理剤を樹脂の方に配合することも可能である。

上述の表面処理剤として好適なものは飽和あるいは不飽和脂肪酸、脂肪酸金属塩、脂肪酸エステル、脂肪酸エーテル、界面活性剤、シランカップリング剤、チタネットカップリング剤等

用して前記増粘の問題を起すような硬化性化合物である。このような硬化性化合物は、これと共に重合しうる他のモノマーやオリゴマーとの混合物であってもよく、また低収縮化剤としての熱可塑性重合体や充填剤としての硬化した熱硬化重合体などの不飽和基を有しないオリゴマーやポリマーを含んでいてもよい。

たとえば、前記不飽和ポリエステル樹脂は、多くの場合不飽和ポリエステルオリゴマー(エステル結合と場合によりカルボン酸基を有するオリゴマーである)とスチレンなどのエステル結合とカルボン酸基のいずれも含まないモノマーとの混合物である。これら硬化性化合物やそれを含む混合物は、常温で液体のものが好ましいが、常温で固体であるが加熱により液体となるものも使用しうる。具体的な硬化性化合物としては、たとえば、不飽和ポリエステル系オリゴマー(a)、アクリル酸やメタクリル酸あるいはそれと他の付加重合性のモノマーとのオリゴマー(b)、アクリル酸エステルやメタクリル

酸エステルあるいはそのオリゴマーとそれと他の付加重合性化合物とのオリゴマー(c)、水酸基を有するオリゴマーとアクリル酸やメタクリル酸などの不飽和カルボン酸とのエステル(d)、エポキシ基やイソシアネート基などの反応性官能基を有する化合物やオリゴマーと水酸基などの該反応性基と反応しうる官能基を有するアクリル酸エステルあるいはメタクリル酸エステルなどの不飽和エステルとの反応生成物(e)、ジアリルフタレートなどのアリルアルコールのエステル(f)、およびマレイン酸などの不飽和ポリカルボン酸やそれと1価あるいは多価アルコールとのモノエステルやポリエステル(g)、などがある。より具体的には、前記(a)として、たとえば、マレイン酸残基、フマル酸残基、イタコン酸残基などの不飽和ポリカルボン酸残基とエチレングリコール残基、1,4-ブタジオール残基、グリセリン残基などの飽和多価アルコール残基とを有し、かつ場合によりさらに飽和ポリカルボン酸残基や不飽和多価アル

やそのオリゴマーなどのポリエポキシ化合物(エポキシ樹脂)、またはポリイソシアネート化合物やイソシアネート基末端ポリウレタンプレポリマーなどのイソシアネート基含有化合物やそのプレポリマーなどと、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、グリセリンジアクリレートなどの水酸基含有のアクリル酸やメタクリル酸のエステル、との反応生成物(いわゆるビニルエステルやアクリルウレタン)がある。これらの硬化性化合物を含む混合物としては、これらの硬化性化合物の混合物は勿論、これらの硬化性化合物とスチレン、ビニルトルエン、クロルスチレン、アクリロニトリル、アクリルアミドなどの他のモノマーとの混合物であってもよい。他のモノマーとしては特にスチレンが好ましい。好ましい硬化性化合物あるいはそれを含む混合物としては、不飽和ポリエステルオリゴマーとスチレンとの混合物である不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステルとスチレンとの混合物であ

コール残基などを有する、不飽和ポリエステルオリゴマーがある。前記(b)としては、たとえば、アクリル酸あるいはメタクリル酸とアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレンなどの他のモノマーとの混合物やオリゴマーがある。前記(c)としては、たとえば、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、その他のアクリル酸やメタクリル酸のエステル、それらアクリル酸やメタクリル酸のエステルの単独あるいは共重合体を含むオリゴマー、およびそれらアクリル酸やメタクリル酸のエステルと他のモノマーとのオリゴマーなどがある。前記(d)としては、たとえば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、水酸基含有ポリブタジエンなどの水酸基含有オリゴマーとアクリル酸やメタクリル酸とのエステルがある。前記(e)としては、たとえば、ビスフェノールA-ジグリシジルエーテル

るビニルエステル樹脂、メタクリル酸メチルあるいはそのオリゴマー(即ち、メタクリル酸メチルシロップ)などの常温で液状の硬化性樹脂である。これら硬化性樹脂は過酸化物やアゾ化合物などの硬化剤の存在下で加热により硬化されるものが好ましいが常温下で硬化させることもできる。

硬化剤は使用する樹脂の種類及び硬化条件によって適宜選択して使用できる。

本発明の組成物において水酸化マグネシウムの使用目的は難燃化用の充填剤及び樹脂への增量剤であって、前者の目的のためには水酸化マグネシウムの配合量は、水酸化マグネシウム単独で用いる場合は50~85wt%必要であり、他の難燃化用充填剤と併用する場合は50wt%より少なくてよい。上記の後者の目的のためには、目的によって異なるが、水酸化マグネシウム単独で、あるいは下記の無機フィラーの併用で5~80wt%の範囲配合することが必要である。

具体的には、人工大理石は、充分な難燃性を

保ち、かつ硬さ、線膨脹等の特性が求められることから、水マグと下記に記述する無機フィラーとの併用が好ましく、水マグが50~84wt%、無機フィラーが1~35wt%の範囲で配合することが適切である。又水マグ部分を20%こえない範囲で水酸化アルミと代替しても良い。水酸化アルミが20%以上になるとでき上った成形品の耐熱性が顕著に低下する傾向がある。電気・電子絶縁材料を構成する場合は、人工大理石の場合と同様な配合が必要であり、更に、水マグ及び無機フィラーは予め充分に表面処理することが好ましい。このことによって長期にわたる絶縁が保持される。

本発明の組成物に水酸化マグネシウムと併用しうる無機フィラーの例示としては、アスベスト、ガラス粉末、炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、アルミナ、カオリイン、タルク、その他の粘土鉱物粉末、ガラス繊維、カーボン繊維、金属繊維、チタン酸カリウム繊維、雲母、結晶質あるいは非晶質の石英粉、シラスバルーン、ガ

の利点から台所周辺の化粧板、ショーウィンドウの化粧板として利用される。

実施例1、比較例1、2

水酸化マグネシウムが10wt%含有された塩化マグネシウム水溶液スラリーにアンモニアガスを吹き込み晶析負荷100kg/m²·hで水酸化マグネシウムを晶析せしめた。この時の水酸化マグネシウム粒子の平均粒子径は20μ（比表面積4m²/g）であった（試料A）。また、上記と晶析条件を若干変え、あとは同様にして平均粒子径35μの水酸化マグネシウムを晶析せしめ、これをエアジェットミルで粉碎し、平均粒径10μの不定形の水酸化マグネシウムを得た（試料B）。また、市販品の平均粒径0.8μ六角板状の水酸化マグネシウムを用意した（試料C）。

次に、不飽和ポリエステル樹脂（日本ユピカ製、12042 AP）各250gと試料A、B、Cの水酸化マグネシウム各250gを配合し、3種の配合物を得、各々小型のディゾルバータイプの搅拌機で各20分間搅拌し、混練の状態観察及び混

ラスバルーン、ガラスビーズ等の充填剤がある。また、水酸化アルミニウムや水酸化カルシウム等の無機水酸化物及び酸化アンチモン、リン化合物等の難燃助剤、有機ハロゲン系の難燃剤及び各種安定剤、顔料等である。これらの種類及び添加量は目的に応じて適宜選択できる。

本発明の組成物は前述の如き硬化性エステル系樹脂、水酸化マグネシウム及び所望により、前記例示の如き他の添加剤を均一に混合することにより得られる。混合手段自体は適宜選択でき、例えばニーダー、万能ミキサー、ディゾルバー（商品名：ディスパー）等が挙げられる。

本発明組成物の応用例としては、例えば、水酸化マグネシウム充填不飽和ポリエステル樹脂組成物は注型成形あるいは加熱加圧成形等により、耐熱温度が高く、かつ、難燃化された建材及び難燃化された電気、電子部品用絶縁材料として利用できる。また、メタクリル酸メチルのシロップ又は樹脂に水酸化マグネシウムを充填した組成物は成形品外観、難燃性及び発煙抑制

性直後、更に24時間放置後の粘度をB型回転粘度計で測定した。結果を第1表に示す。

第1表

	混練状態	混練直後の粘度 (ボイズ)	24時間後の粘度 (ボイズ)
実施例1 (試料A)	良好	3800	12000
比較例1 (試料B)	良好	12000	57000
比較例2 (試料C)	混練不可	—	—

実施例2~5、比較例3~4

実施例1と同様にして、晶析条件を変えることにより、球状でかつ粒子半径が1~100μまでの水酸化マグネシウムを得、実施例1と同様にして組成物の増粘特性を調べた。結果を第2表に示す。

第2表

	平均粒子径(μ) 比表面積(m ² /g)	混練状態	混練直後の粘度(ボイズ)	24時間後の粘度(ボイズ)
比較例3	1.0 35	やや良	21000	95000
比較例4	3.0 26	やや良	7000	45000
実施例2	5.0 12	良好	4300	21000
実施例3	10 7	良好	3500	17500
実施例4	50 2	良好	2800	7300
実施例5	100 1.5	良好	2500	5900

実施例6~10

実施例1と同様にして得られた平均20μの球状の水酸化マグネシウムに対して第3表に示す

実施例11

実施例1における水マグを60wt%、メチルメタクリレートシロップ(三井東圧製シロップ「MC-1003」)20wt%、MMAモノマー20wt%を夫々配合し、小型のディルバータイプの攪拌機で20分間攪拌し、混練状態の観察及び混練直後、更に3時間後の粘度をB型回転粘度計で測定した。結果を第4表に示す。

実施例12

実施例9における水マグを実施例11と同じ割合で配合・混練し評価した。結果を第4表に示す。

実施例13

実施例9における水マグを50wt%、ガラス粉(FERRO ENAMEL LTD)10wt%メチルメタクリレートシロップ(三井東圧シロップ「MC-1003」)20wt%、MMAモノマー20wt%を夫々配合・混練し評価した。結果を第4表に示す。

表面処理剤を半乾式法で2%処理を行い、その後、実施例1と同様に不飽和ポリエステル樹脂に対する増粘特性を調べた。その結果を実施例1の結果と共に第3表に併記する。

第3表

	表面処理剤	混練状態	混練直後の粘度(ボイズ)	24時間後の粘度(ボイズ)
実施例1	なし	良好	3000	12000
実施例6	ステアリン酸	良好	2100	2400
実施例7	ステアリン酸ナトリウム	良好	2050	2450
実施例8	グリセリンのモノステアリルエステル	良好	2010	3500
実施例9	グリシジルシランカップリング剤	良好	2500	3900
実施例10	テトラステアリルチタネット	良好	1850	2100

第4表

	混練状態	混練直後の粘度(ボイズ)	3時間後の粘度(ボイズ)
実施例11	良好	3350	9700
実施例12	良好	2100	3940
実施例13	良好	1650	3420

代理人 梅村繁郎
外國名